Ueber die

electrolytische Reduction

einiger

Oxypurine und Oxypyrimidine.

I.

Reduction von 3-Methylxanthin und Heteroxanthin.

II.

Reduction von Methyluracil und Barbitursäure.

Von

Dr. phil. ARTHUR WEINSCHENK.

Mainz 1901
Druck von Philipp von Zabern.

Ueber die

electrolytische Reduction

einiger

Oxypurine und Oxypyrimidine.

I.

Reduction von 3-Methylxanthin und Heteroxanthin.

II.

Reduction von Methyluracil und Barbitursäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

verfasst und der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Julius-Maximilians-Universität Würzburg

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt am

27. November 1900

von

ARTHUR WEINSCHENK

aus Mainz.

ACAD. LAND. BIBL.

Mainz 1901

Druck von Philipp von Zabern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549806_0030

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Julius Tafel im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Julius Tafel

für die Ueberlassung des Themas, sowie für die mir bei der Ausführung desselben stets gewährte, wohlwollende Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

I.

Einleitung.

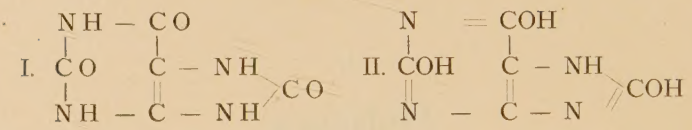
—o—

Wie *Emil Fischer* gezeigt hat, lassen sich aus der Harnsäure und deren Methylierungsprodukten, welche sämmtlich 3 Atome Sauerstoff in ihrem Molekül enthalten, Körper darstellen, in welchen das Kohlenstoffstickstoffskelett der Harnsäure, der sogenannte Purinkern, noch enthalten, aber der Sauerstoff teilweise oder ganz durch Reduktion entfernt ist. Genanntem Forscher gelang es nicht nur, eine ganze Reihe derartiger Körper, welche teils noch 2, teils noch 1 Atom Sauerstoff enthalten, und schliesslich das vollkommen sauerstofffreie Purin selbst darzustellen, sondern auch die Beziehungen, in welchen diese im Laboratorium erzeugten Produkte zu in der Natur vorkommenden und seit langer Zeit schon bekannten Vertretern der nämlichen Klasse stehen, aufzuklären. So entwickelte sich aus den Untersuchungen *Emil Fischer's* und seiner Schüler die Chemie der Purinderivate, welche, wie aus der im Frühjahr 1899 publicierten zusammenfassenden Abhandlung[1]) ersichtlich, bis zu jener Zeit schon zu einer recht stattlichen Grösse gediehen war.

Zur Darstellung der reducierten Harnsäuren liess *Emil Fischer* auf dieselben, resp. ihre Alkalisalze Chloride des Phosphors einwirken. Hierbei reagieren die Harnsäuren, als ob in ihnen Hydroxyl durch Chlor ersetzt würde, was *Fischer* veranlasste, es dahingestellt sein zu lassen, ob dieselben nach

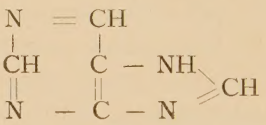
[1]) Berichte 32; 435—505.

der Laktamformel (I) konstituiert seien, oder ob ihnen die tautomere Laktimformel (II) zukomme.



Die eingeführten Halogenatome zeigen nun zum Teil eine ziemlich grosse Beweglichkeit. Sie können je nach den Bedingungen durch reduzierende Agentien wie Zinkstaub oder Jodwasserstoff gegen Wasserstoff ausgetauscht werden.

Durch die Combination dieser Chlorierungs- und Reduktionsmethode gelangte *Emil Fischer* stets zu Molekülen mit tertiär gebundenem Stickstoff. Charakteristisch tritt dies beim Purin selbst hervor, in welchem beispielsweise das in der 1-Stellung befindliche Stickstoffatom dieselben Bindungsverhältnisse zeigt, wie der Stickstoff im Pyridin:



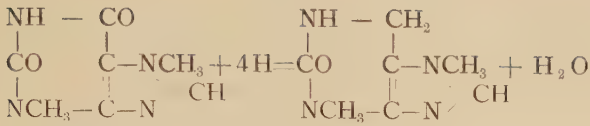
Eine direkte und in gewissem Sinne weitergehende Reduktion sauerstoffhaltiger Purinkörper, als *Emil Fischer* sie bewerkstelligt hatte, gelang *Julius Tafel* durch Anwendung der von ihm entdeckten, für schwer reduzierbare Substanzen verwendbaren Methode der elektrolytischen Reduktion[1]) auf das Kaffein[2]) und Theobromin,[3]) welche, wie auch andere säureamidartige Körper so reduziert werden, dass an die Stelle einer Karbonylgruppe eine Methylengruppe tritt. Das Theobromin wird beispielsweise wie folgt, reduziert:

---

[1]) Berichte 33; 2209—2224. Zeitschr. f. phys. Chem. 34, 2, 187—228.

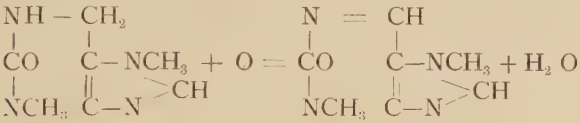
[2]) *Baillie u. Tafel.* Ber. 32; 69, 3206.

[3]) *Tafel.* Ber. 32; 3194



Tafel fand so eine neue Klasse von Derivaten des Purins in Gestalt der 1,6-Dihydro-2-oxypurine, welche sekundären, aminartig gebundenen Stickstoff enthalten.

Wie sich nun weiter zeigte,[1]) lässt sich Desoxytheobromin durch gelinde Oxydation in ein Produkt überführen, welches wiederum tertiär gebundenen Stickstoff enthält, indem ein Wasserstoffatom der Methylengruppe gemeinschaftlich mit dem der benachbarten Imidgruppe als Wasser austritt:



Das Oxydationsprodukt (3,7-Dimethyl-2-oxypurin) gehört also wiederum einer schon bekannten Körperreihe an, zu welcher indes durch die neue Reaktion ein wohlgangbarer Weg erschlossen wurde.

Die nachstehenden Experimentaluntersuchungen bezweckten die Ausdehnung der beim Desoxytheobromin gemachten Erfahrung auf 2 weitere Desoxyxanthine und deren Oxydationsprodukte. Es sei gleich an dieser Stelle bemerkt, dass die beiden Dioxypurine das 3-Methylxanthin und Heteroxanthin (7-Methylxanthin), welche ich untersucht habe, ganz die analogen Umwandlungen erfahren wie Theobromin, dass also aus beiden durch elektrolytische Reduktion die entsprechenden 1,6-Dihydropurine und aus diesen durch gelinde Oxydation die betreffenden 2-Oxypurine gewonnen werden können. Hierdurch ist ein weiterer Beitrag zur Kenntnis der Monoxypurine,

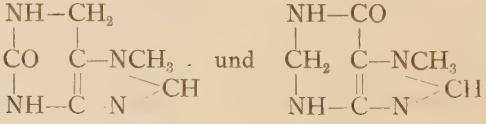
[1]) Siehe die bereits citierte Abhandlung Ber. 32, 3194.

speciell der 2-Oxypurine, von denen *Emil Fischer* in der bereits citierten Abhandlung blos einen Vertreter, das 7-Methyl-2-oxypurin, erwähnt, geliefert.

Von den von mir bearbeiteten Körpern war abgesehen von den beiden Hydrooxypurinen auch das 3-Methyl-2-oxypurin bis jetzt noch nicht bekannt, während das gleichfalls von mir als Oxydationsprodukt des Desoxyheteroxanthins erhaltene 7-Methyl-2-oxypurin bereits von *Emil Fischer* aus dem 7-Methyl-2,6-dichlorpurin[1]) über das 7-Methyl-2-chlorpurin durch Reduktion mit Zinkstaub und darauf folgende doppelte Umsetzung mit Alkali gewonnen worden war. Ich habe dieses Präparat auch nach *Fischer's* Methode dargestellt,[2]) und es war mir möglich die Identität des so erhaltenen Produktes mit dem meinigen vollkommen einwandfrei festzustellen.

Durfte die Identificierung zweier auf so verschiedenen Wegen erhaltener Körper an und für sich schon einiges Interesse beanspruchen, so bot sie noch ein ganz besonderes, weil durch sie der bereits von *Tafel* geführte Constitutionsbeweis für das Oxydationsprodukt des Desoxytheobromins eine neuerliche Bestätigung erfuhr. *Tafel* hat dieses Oxydationsprodukt mit dem Methylierungsprodukte des Fischer'schen 7-Methyl-2-oxypurins identificiert.

Für die von vorneherein als möglich in Betracht zu ziehenden beiden Constitutionsformeln des Desoxyheteroxanthins



und

[1]) Berichte 32; 2557, 2559.

[2]) Sowohl das 7-Methyl-2,6-dichlorpurin, als auch das 3-Methyl- und Heteroxanthin wurde mir von Herrn Prof. *Tafel* gütigst zur Verfügung gestellt.

war somit zu Gunsten der ersteren entschieden, d. h. die zwischen den beiden Imidgruppen befindliche Karbonylgruppe war bei der elektrolytischen Reduktion intakt geblieben; denn nur auf diesem Wege findet der Uebergang des Desoxyheteroxanthins in 7-Methyl-2-oxypurin eine Erklärung. Es kann somit auch für das 3-Methyldesoxyxanthin eine analoge Constitutionsformel mit genügender Wahrscheinlichkeit aufgestellt werden.

Was die Eigenschaften der erhaltenen Desoxyderivate betrifft, so stimmen sie mit den von *Tafel* bereits dargestellten Hydrooxypurinen chemisch wie physikalisch im allgemeinen überein. Sie lösen sich bereits in verdünnten Mineralsäuren zu Salzen, welche gut in krystallisiertem Zustand erhalten werden können, und wie die des Desoxykaffeins[1]) einen bedeutend geringeren Grad von Hydrolyse als die der entsprechenden Xanthine zeigen. So lässt sich das Desoxyheteroxanthin von unverändertem Heteroxanthin durch verdünnte Salzsäure trennen und so reinigen. Desoxyheteroxanthin besitzt eine schwach alkalische Wirkung auf Lakmus und verhält sich wässrigen Alkalien und Ammoniak gegenüber keineswegs wie eine Säure, wird vielmehr selbst, wenn jene im Ueberschuss vorhanden sind, nicht leichter in Lösung gebracht, als von Wasser. Im Gegensatz hierzu wird 3-Methyldesoxyxanthin von Alkalilaugen aufgenommen, besitzt indes gegenüber Ammoniak das gleiche Verhalten wie Desoxyheteroxanthin.

Wie Desoxykaffein und Desoxytheobromin sind auch die von mir dargestellten Hydrooxypurine in wässriger Lösung starke Reduktionsmittel. Sie sind bedeutend leichter in Wasser löslich, als die beiden Methylxanthine, von denen man bei ihrer Gewinnung ausgeht.

[1]) Ber. 32; 3209.

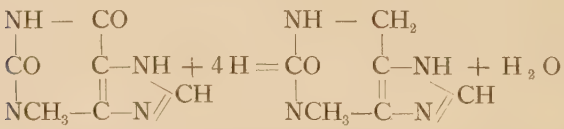
Experimenteller Teil.

—o—

3-Methyldesoxyxanthin (3-Methyl-2-oxy-1,6-dihydropurin). $C_6 H_8 ON_4$.

3-Methylxanthin wird schon in der Kälte von 50%iger Schwefelsäure leicht aufgenommen. Die Reduktion wird zweckmässig in einer solchen Lösung von der Concentration 100 g im Liter vorgenommen. Sie nahm im geschlossenen Apparat[1]) bei 120 Amp. Stromconcentration, 10 qdm Kathodenfläche pro Liter, bei einer Temperatur von 1^0—7^0 etwa $1^1/_2$ Stunden in Anspruch.

Der für die Formelgleichung:



sich berechnende Wasserstoffverbrauch pro 10 g Substanz wurde nicht ganz erreicht. Anstatt der berechneten 2693 ccm wurden deren 2430 beobachtet.

Ich habe dann 10 g 3-Methylxanthin in einem präparierten Bleibecher als Kathode unter denselben Stromverhältnissen, wie oben angegeben, der Reduktion unterworfen. Um die Temperatur in einer für die Reduktion geeigneten Grenze zu

[1]) Die nähere Beschreibung der ganzen Versuchsanordnung in geschlossenen und offenen Apparaten findet sich in der bereits citierten Abhandlung Ber. 33; 2209.

erhalten, wurden Anode und Kathode mit fliessendem Eiswasser gekühlt. Die Temperatur hielt sich dabei zwischen 10° und 14°. Nach etwa $1^1/_2$ Stunden bemerkt man im Kathodenraum eine rasch sich vermehrende Abscheidung einer farblosen Krystallmasse, welche, wie sich später herausstellte, aus dem fast reinen Sulfat der durch Reduktion entstandenen Desoxybase bestand. Um die durch die Ausscheidung des Sulfates bedingte Concentrationsänderung für die gesammte Flüssigkeitsmenge möglichst auszugleichen, wurde deshalb von Zeit zu Zeit mit einem Glasstabe umgerührt. Nach beendigter Einwirkung des Stromes wurde die farblose Krystallmasse ohne Weiteres zunächst von der schwefelsauren Lösung abgesaugt und mit absolutem Alkohol ausgewaschen. Das getrocknete Sulfat wog 5 g. Das Filtrat wurde behufs Gewinnung der übrigen Base mit Wasser verdünnt, welches zuvor zum Ausspülen des Bechers und Durchsaugen der Thonzelle benutzt war. Dann wurde der grösste Teil der Schwefelsäure durch längeres Stehenlassen mit reinem Bariumcarbonat in der Kälte entfernt. Die noch übrige Säure wurde durch Zugabe warmer Barythydratlösung zu der kalten Flüssigkeit möglichst genau ausgefällt. Das Filtrat vom schwefelsauren Baryt zeigte eine schwach gelbliche Färbung. Es wurde, um eine längere Berührung der leicht oxydierbaren Lösung des Desoxykörpers mit dem Luftsauerstoff zu vermeiden, im Vakuum aus dem Wasserbade abdestilliert. Die concentriertere Flüssigkeit zeigte nunmehr eine bedeutend dunklere Farbe, schied jedoch, nachdem sie auf etwa 30 ccm eingeengt war, noch in der Wärme Krystalle aus. Sie wurde alsdann erkalten gelassen. Die nach einigem Stehen abfiltrierte bräunliche Krystallmasse wog 2,8 g. Dieselbe wurde durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser unter Zusatz von Tierkohle gereinigt. Die Verarbeitung der dunkel gefärbten Mutterlauge auf die Base erwies sich in keiner Weise als lohnend.

Das 3-Methyldesoxyxanthin krystallisiert aus der wässrigen Lösung mit 1 Molekül Krystallwasser, welches es langsam im Vakuum, rasch bei 100° verliert.

Analyse:

0,1700 g Subst. 0,0184 g Verlust
0,1551 g » 0,0167 g »
$C_6 H_8 ON_4, H_2O$ Ber. H_2O 10,59 Gef. 10,82; 10,77

Wasserfreie Substanz.

0,1610 g Subst. 0,2794 g CO_2 0,0783 g H_2O
0,0719 g » 22,95 ccm N (18,5° 759 mm)
$C_6 H_8 ON_4$ Ber. C 47,36 H 5,26 N 36,84
Gef. » 47,33 » 5,40 » 36,74

Das wasserfreie 3-Methyldesoxyxanthin zersetzt sich, ohne zu schmelzen, zwischen 210° u. 220° unter Braunfärbung, bei 270° bläht die Masse sich auf. Der Körper löst sich in etwa 10 Teilen heissen Wassers. In kaltem ist er bedeutend schwerer löslich (bei 20° 1 Teil in etwa 135 Teilen). Man kann ihn deshalb mit nur minimalem Verlust umkrystallisieren. Die Krystalle, welche ein Molekül Wasser enthalten, zeigen nicht immer die nämliche Form. Entweder sind es derbe, vierseitige Prismen mit schiefen Endflächen oder feine Nadeln. Erstere kommen vorzugsweise aus koncentrierterer, letztere aus verdünnterer Lösung heraus. In Alkohol ist die Base sehr schwer, in Chloroform unlöslich. Eisessig löst den wasserfreien Körper in der Kälte schon auf. Nach kurzem Stehen der 10%igen Lösung scheidet sich jedoch ein krystallinischer Körper, wohl das Acetat aus.

Das 3-Methyldesoxyxanthin löst sich leicht in Mineralsäuren. Von verdünnten kaustischen Alkalien wird es im Gegensatz zu dem später zu besprechenden Desoxyheteroxanthin gleichfalls aufgenommen. Ammoniak löst es dagegen nur schwer.

Die wässrige Lösung verhält sich neutral gegen Lakmus, Permanganat wird sofort entfärbt. Mit der 1%igen wässrigen Lösung wurden ausserdem folgende Reaktionen festgestellt:

Silbernitrat erzeugt einen gallertartigen Niederschlag, der sich auf Zusatz von Salpetersäure leicht auflöst. War die Lösung nicht allzusehr verdünnt, so schieden sich aber daraus bald farblose mikroskopische Blättchen ab. Beim Erwärmen tritt dann wieder Lösung ein, gleichzeitig aber anscheinend Zersetzung, wenigstens konnte beim Abkühlen alsdann keine Krystallbildung mehr wahrgenommen werden. Letztere fand auch dann nicht statt, wenn der ursprüngliche gallertartige Niederschlag mit überschüssiger Silbernitratlösung gekocht und die entstandene braune Fällung durch Erwärmen mit Salpetersäure gelöst wurde.

Auf Zusatz von Quecksilberchlorid wurde ein amorpher, in heissem Wasser löslicher Niederschlag erhalten. Derselbe löst sich bei Zusatz von Salzsäure bereits in der Kälte zunächst leicht auf und scheidet dann beim Stehen mikroskopische, schmale, meist sternförmig gruppierte Prismen aus.

Kupfersulfatlösung erleidet schon in der Kälte eine Veränderung, indem sie grün gefärbt wird. Kocht man, so wird die Farbe heller, und es scheidet sich langsam ein gelbroter, undeutlich krystallinischer Niederschlag ab.

Wismuthkaliumjodid giebt auch in einer ausserordentlich starken Verdünnung einen ziegelroten, gleichfalls nicht deutlich krystallinischen Niederschlag.

3-Methyldesoxyxanthinsulfat.

$(C_6\ H_8\ ON_4)_2,\ H_2\ SO_4$.

Von den Salzen des 3-Methyldesoxyxanthins ist das in Wasser leicht lösliche, sauer reagierende Sulfat oben schon erwähnt worden. Es zeigte nach dem Umkrystal-

lisieren aus verdünntem Alkohol einen auf obige Formel nicht ganz scharf stimmenden Schwefelsäuregehalt.

Analyse:

0,2880 g Subst. 0,1620 g $BaSO_4$

$(C_6H_8ON_4)_2, H_2SO_4$ Ber. SO_4: 23,88 Gef. 23,16

3-Methyldesoxyxanthinpikrat.

$C_6H_8ON_4, C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Das Pikrat fällt ohne Krystallwasser in gelben Prismen mit schiefen Endflächen aus, wenn man eine warme, wässrige Lösung der Base mit Pikrinsäure versetzt.

Analyse:

0,0916 g Subst. 20,3 ccm N (17,5°, 759 mm)

$C_{12}H_{11}O_8N_7$ Ber. N: 25,72 Gef. 25,63.

Das Salz löst sich erst in ca. 100 Teilen siedenden Wassers auf und ist in kaltem noch weit schwerer löslich. Beim Erhitzen über 200° zersetzt es sich unter Dunkelfärbung. Bei weiterem Erhitzen bläht es sich auf.

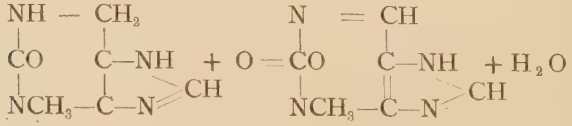
3-Methyldesoxyxanthinchloroplatinat.

Dasselbe wird aus der salzsauren Lösung der Base in kleinen Würfeln mit abgestumpften Ecken erhalten.

3-Methyl-2-oxypurin.

$C_6H_6ON_4$

Die Oxydation des 3-Methyldesoxyxanthins zu dem bisher noch unbekannten 3-Methyl-2-oxypurin wird durch folgende Formelgleichung ausgedrückt:



Indessen gelingt dieselbe nicht sehr leicht. Wendet man, wie es *Tafel* beim Desoxytheobromin zuerst that, Bleisuperoxyd in Eisessig suspendiert, an, so findet eine anscheinend tiefer greifende Zersetzung statt, da man nur zu amorphen, schmierigen Substanzen gelangt, aus denen ein krystallinisches Produkt nicht gewonnen wurde. Ich habe daher in vorliegendem Falle auf diese Methode verzichtet und mich mit besserem Erfolg der Oxydation mit Brom bedient.

1 g reines bei 100° getrocknetes 3-Methyldesoxyxanthin wurde mit 20 ccm Eisessig übergossen, wobei es zunächst in Lösung geht. Nach kurzem Stehen scheidet sich bei gewöhnlicher Temperatur das Acetat ab, welches durch gelindes Erwärmen, sowie kräftiges Schütteln wieder in Lösung gebracht wird. Die letztere wurde alsdann so lange in Eis gestellt, bis ein Teil des Eisessigs erstarrte und dann 1,1 g trockenes Brom in 10 ccm Eisessig gelöst, auf einmal zugegeben. Der Eisessig schmilzt sofort, die Temperatur steigt jedoch nur sehr wenig, während die anfangs gelbrote Flüssigkeit rein gelb wird. Eine Probe dieser Lösung änderte schon nach 15 Minuten langem Stehen ihre Farbe auch beim Erwärmen nicht mehr. Nach $^1/_2$stündigem Stehen wurde der Eisessig im Vakuum abgedampft. Es blieb eine fein krystallinische, stellenweise bräunlich, stellenweise grünlich gefärbte Salzmasse in einer Menge von 1,3 g zurück. Das so erhaltene Produkt besteht zweifellos in der Hauptsache aus dem Hydrobromat des 3-Methyl-2-oxypurins, denn es konnte aus der wässrigen Lösung desselben direkt das weiter unten zu beschreibende charakteristische Pikrat der Base in reichlicher Menge gefällt werden.

Zur Darstellung der Base selbst habe ich 3 verschiedene Wege eingeschlagen, von denen jedoch nur der eine zum Ziele führte. Zuerst versuchte ich durch Versetzen der Lösung des Hydrobromats mit Ammoniak bis zur neutralen Reaktion,

darauffolgendes Abdampfen und Trennen vom Bromammonium die Base zu erhalten. Das letztere führt indessen infolge der grossen Löslichkeit der Base schon in kaltem Wasser bei geringen Mengen kaum zu einer auch nur minimalen Ausbeute.

Ein zweiter Versuch bestand in der Anwendung von Silberoxyd. Giebt man jedoch einen nur geringen Ueberschuss des letzteren zu, so entsteht eine flockige, leicht zersetzliche Silberverbindung (s. unten) der Base, welche im Verein mit dem gebildeten Bromsilber ausserordentlich schwer abzufiltrieren ist und dadurch, dass sie nicht ganz unlöslich ist, das Filtrat noch zudem verunreinigt.

Indessen glückte die Darstellung der Base auf dem Umweg über das Sulfat. Zu diesem Zweck wurde aus der rotgelb gefärbten Lösung des Bromierungsproduktes durch Silbersulfat das Brom genau ausgefällt und das farblose Filtrat im Vakuum eingeengt. Noch während des Einengens beginnt die Abscheidung eines schwer löslichen Sulfates, welches nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser rein war, und zwar wurden aus 1 g Desoxyprodukt 0,45 g Sulfat erhalten. Zur Zersetzung desselben wurde die wässrige Lösung mit reinem Bariumhydrat völlig von Schwefelsäure befreit und das farblose Filtrat in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft. Den Rückstand bildete eine krystallinische Masse. Dieselbe wurde mit kaltem absolutem Alkohol ausgezogen und nach dem Trocknen bei 100° direkt analysiert.

Analyse:

0,1089 g Subst. 0,1837 g CO_2 0,0429 g H_2O

$C_6H_6ON_4$ Ber. C: 48,00 H: 4,00

Gef. » 46,00 » 4,37

Die Base ist schon in kaltem Wasser recht leicht löslich, löst sich dagegen in kaltem Alkohol nur spurenweise, auch

von heissem wird sie nur schwer aufgenommen. Aus der heissen alkoholischen Lösung krystallisieren ungemein feine Nädelchen. Mein Material erlaubte mir nicht, die Analyse mit umkrystallisierter Substanz zu wiederholen. Die Base ist jedoch sowohl durch die Analyse des Rohproduktes als durch die zweier Salze, des Sulfates und Pikrates hinreichend und unzweideutig charakterisiert.

3-Methyl-2-oxypurinsulfat.

$(C_6\ H_6\ ON_4)_2,\ H_2\ SO_4$.

Die Darstellung dieses Salzes wurde oben beschrieben. Es krystallisiert aus Wasser ohne Krystallwasser.

Analyse:

0,2004 g Subst. 0,1170 g $Ba\ SO_4$

$(C_6\ H_6\ ON_4)_2,\ H_2\ SO_4$ Ber. SO_4: 24,12 Gef. 24,05

Das Salz löst sich erst in 10—11 Teilen siedenden Wassers. Kühlt man diese Lösung rasch ab, so krystallisieren sofort mikroskopische, wetzsteinförmige Blättchen. Dieselben zeigen unter dem Polarisationsmikroskop starke Doppelbrechung. Die Auslöschungsrichtungen liegen in der Richtung der Längs- und Queraxe. Bei langsamerem Krystallisieren erhält man schmale Platten neben prismatischen Formen. In Alkohol ist das Salz unlöslich.

3-Methyl-2-oxypurinpikrat.

$C_6\ H_6\ ON_4,\ C_6\ H_2\ (NO_2)_3\ OH$.

Dieses Salz fällt aus der wässrigen Lösung der Base sowohl, als der ihrer mineralsauren Salze als krystallinischer Niederschlag, der in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist und sich erst in 90 Teilen kochenden Wassers löst. Vermöge seiner charakteristischen Krystallform, welche man bei der Ausscheidung aus der erkaltenden Lösung als deutlich farrenkrautähnliche Gebilde beobachtet, ist es zur Erkennung der Base sehr geeignet. Es krystallisiert wasserfrei.

Analyse:

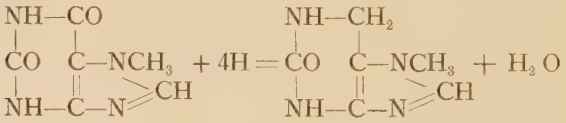
0,1529 g Subst. 0,2117 g CO_2 0,0351 g H_2O
0,1114 g Subst. 25,1 ccm N (17°; 750 mm.)
$C_{12}H_9O_8N_7$ Ber. C: 37,99 H: 2,37 N: 25,85
Gef. » : 37,77 » : 2,55 » : 25,70

Die wässrige Lösung der Base giebt mit Silbernitrat auch bei starker Verdünnung einen farblosen flockigen, nicht deutlich krystallinischen Niederschlag. Beim Kochen bräunt sich derselbe, ohne in Lösung zu gehen. In verdünnter Salpetersäure ist er jedoch leicht löslich.

Desoxyheteroxanthin (7-Methyl-2-oxy-1,6-dihydropurin).

$C_6H_8ON_4$.

Um Heteroxanthin in einer zur Reduktion genügenden Menge in 50 %iger Schwefelsäure zur Lösung zu bringen, muss man erwärmen. Aus dieser Lösung scheidet es sich nicht sogleich wieder aus, sodass an ihr die Reduktion vorgenommen werden kann. Die letztere verläuft nach der Formelgleichung:



Wie beim 3-Methylxanthin wurde auch beim Heteroxanthin die Concentration 100 g pro Liter eingehalten. Die Reduktion dieser Lösung wurde mit 120 Amp. Stromconcentration und 10 qdm Kathodenfläche pro Liter im geschlossenen Apparat ausgeführt. Sie nahm einen ganz besonders glatten Verlauf bei einer Temperatur von 9°—11° und war unter den angegebenen Bedingungen schon nach 2 Stunden beendet. Hierbei

wurden allerdings nur 2290 ccm Wasserstoff eudiometrisch gefunden, während sich für obige Gleichung 2693 berechnen. Thatsächlich fand sich bei der Verarbeitung der Reduktionsflüssigkeit stets etwas unverändertes Heteroxanthin vor, auch wenn die Reduktion länger fortgesetzt wurde.

Letztere wurde mit 15 g Substanz in einem präparierten Bleibecher von 60 mm Weite durchgeführt. Als Anodenraum diente eine Thonzelle von 35 mm äusserem Durchmesser. Die Einwirkung des Stromes, dessen Stärke sich auf 18 Ampère belief, wurde auf $2^1/_2$ Stunden bemessen. Hierbei geschah die Kühlung des Bechers mit Kältegemisch, die der Anode mit fliessendem Eiswasser. Eine Abscheidung von Sulfat habe ich hierbei nicht bemerkt. Die Verarbeitung der Reduktionsflüssigkeit geschah genau, wie ich sie beim 3-Methyldesoxyxanthin oben beschrieben habe. Schon während des Abdestillierens der schwefelsäurefreien Lösung schied sich in reichlicher Menge schwach braun gefärbtes Desoxyheteroxanthin ab. Im Ganzen wurden 66 % der theoretisch möglichen Menge an krystallisiertem Produkt gewonnen. Da dieses etwas unverändertes Heteroxanthin enthielt (s. oben), wurde die Substanz in einem Aequivalent kalter Normalsalzsäure gelöst, wobei beigemengtes Heteroxanthin zurückblieb und abfiltriert wurde. Neutralisiert man jetzt die Lösung mit Ammoniak, so erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei. Zur Analyse wurde diese Fällung noch aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Der Körper ist im Gegensatz zum 3-Methyldesoxyxanthin krystallwasserfrei.

Analyse:

0,1517 g Subst. 0,2630 g CO_2 0,0738 g H_2O
0,1053 g Subst. 33,8 ccm N (19°; 754 mm)
$C_6H_8ON_4$ Ber. C: 47,36 H: 5,26 N: 36,84
Gef. » : 47,21 » : 5,40 » : 36,59

Das Desoxyheteroxanthin zersetzt sich ohne zu schmelzen unter allmählicher Braunfärbung bei 260°—264°. Es ist in etwa 11 Teilen kochenden Wassers löslich und krystallisiert daraus beim Erkalten in farblosen, wohl ausgebildeten Krystallen fast vollkommen wieder aus. Es sind farblose Prismen oder auch mehr tafelförmige Formen. Bei 18° braucht ein Teil 257 Teile Wasser zur Lösung. Äthyl- und Methylalkohol nehmen geringe Mengen der Base auf, dieselbe ist jedoch in Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform unlöslich.

In verdünnten Alkalien löst sich Desoxyheteroxanthin nicht leichter als in Wasser auf. Hingegen wird es leicht und glatt von Mineralsäuren aufgenommen, aus welcher Lösung es mit Alkali und Ammoniak wieder ausgefällt wird.

Die wässrige Lösung des Desoxykörpers reagiert auf Lakmus ganz schwach alkalisch, suf Kurkuma neutral. Sie wird durch Permanganat sofort entfärbt.

Silbernitrat fällt aus der Lösung der Base einen farblosen, aus kleinen Nädelchen bestehenden Niederschlag. Derselbe löst sich leicht in Salpetersäure. Wird er mit überschüssigem salpetersaurem Silber gekocht und die gebildete Abscheidung durch Zugabe von Salpetersäure in Lösung gebracht, so scheiden sich aus der farblosen Flüssigkeit bald dünne Prismen in reichlicher Menge aus. Dieselben zeigen dasselbe Aussehen wie die aus dem von *Emil Fischer* dargestellten 7-Methyl-2-oxypurin mit Silbernitrat und Salpetersäure gewonnenen Krystalle.[1]) Verfährt man umgekehrt, indem man den farblosen Niederschlag in verdünnter Salpetersäure auflöst und dann kocht, so findet keine Ausscheidung statt.

[1]) Befreit man die Silberverbindung mit Schwefelwasserstoff von Silber, so ist im Filtrate vom Schwefelsilber die Base auch durch andere von *Fischer* angegebene Reaktionen deutlich nachweisbar. Indessen dürfte die obige Reaktion wohl kaum zu einer Darstellungsmethode für 7-Methyl-2-oxypurin verwendbar sein.

Es folgt daraus, dass das Desoxyprodukt wohl durch Silbernitrat nicht aber durch Salpetersäure in 7-Methyl-2-oxypurin übergeführt wird.

Quecksilberchlorid erzeugt sofort einen weissen flockigen Niederschlag. Derselbe wird bald krystallinisch und erscheint dann unter dem Mikroskop als ein Haufwerk feiner Nädelchen. Er ist in heissem Wasser, sowie in Salzsäure leicht löslich.

Wismuthkaliumjodid giebt einen flockigen rotbraunen Niederschlag, der sich beim Erwärmen schwer auflöst. Derselbe entsteht auch in sehr grosser Verdünnung.

Desoxyheteroxanthinhydrochlorat.

$C_6 H_8 ON_4$, HCl.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde Desoxyheteroxanthin in einem Aequivalent starker Salzsäure gelöst und Alkohol zugesetzt. Die hierbei ausfallenden kleinen schief abgeschnittenen Prismen, welche kein Krystallwasser enthalten, zeigten jedoch stets einen nicht scharf stimmenden Chlorgehalt.

Anstatt des obiger Formel entsprechenden Gehaltes von 18,83 % Cl fand ich 17,92; 18,18 u. 18,03. Das Salz ist in Wasser leicht löslich.

Desoxyheteroxanthinsulfat.

$(C_6 H_8 ON_4)_2$, $H_2 SO_4$.

Das Sulfat wurde in analoger Weise wie das Hydrochlorat gewonnen. Es bildet kleine krystallwasserfreie Nädelchen und ist ebenfalls in Wasser sehr leicht löslich.

Analyse:

0,2000 g Subst. 0,1155 g $Ba SO_4$

$(C_6 H_8 ON_4)_2$, $H_2 SO_4$ Ber. SO_4: 23,88 Gef. 23,83.

Desoxyheteroxanthinpikrat.

$C_6\ H_8\ ON_4,\ C_6\ H_2\ (NO_2)_3\ OH.$

Dasselbe fällt aus der kalt gesättigten Lösung der Base durch überschüssige Pikrinsäure in gelben, wasserfreien Nädelchen nach kurzer Zeit aus. Es wurde aus heissem Wasser umkrystallisiert.

Analyse:

0,1128 g Subst. 25,15 ccm N (18,5° 757 mm)

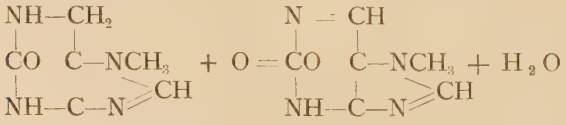
$C_{12}\ H_{11}\ O_8\ N_7$ Ber. N: 25,72 Gef. 25,59.

Das Salz löst sich in etwa 95 Teilen siedenden Wassers und krystallisiert daraus beim Erkalten fast vollständig in Form langer Nadeln wieder aus. Unter dem Mikroskop sieht man Prismen mit scharf ausgebildeten Flächen.

7-Methyl-2-oxypurin.

$C_6\ H_6\ ON_4.$

Das Desoxyheteroxanthin kann sowohl durch Bleisuperoxyd als auch durch Brom in Eisessiglösung zu 7-Methyl-2-oxypurin oxydiert werden.



Oxydation mit Bleisuperoxyd. 1,2 g Desoxyheteroxanthin wurden in 24 ccm Eisessig aufgelöst und bei 50° portionsweise und ganz allmählich 1,95 g Bleisuperoxyd unter Schütteln zugesetzt. Letzteres löste sich bis auf einen geringen Rest glatt auf, wobei die Lösung eine stark gelbe Färbung annahm. Es wurde alsdann filtriert, und der Eisessig im Vakuum abdestilliert. Der zur Trockene verdampfte Rückstand wurde von kaltem Wasser schwer, von heissem

leichter aufgenommen. Es entstand eine trübe, rote Lösung, aus der sich beim Erkalten bald 0,8 g rot gefärbte, bleifreie Krystalle abschieden. Aus der Mutterlauge wurden nach Entfernung des Bleis mit Schwefelwasserstoff weitere 0,1 g rot gefärbten krystallinischen Produktes erhalten. Dieses Rohprodukt wurde unter Zusatz von Tierkohle aus heissem Wasser umkrystallisiert. Es wurden so 0,5 g reines und farbloses 7-Methyl-2-oxypurin gewonnen. Dasselbe hielt bei 100° noch 1 Molekül Krystallwasser zurück und verlor dasselbe bei 130°.

Analyse:

0,4434 g Subst. 0,0485 g Verlust
0,2055 g » 0,0214 g »
$C_6\ H_8\ ON_4,\ H_2O$ Ber. H_2O: 10,71 Gef. 10,93; 10,41.

Wasserfreie Substanz.

0,1172 g Subst. 0,2068 g CO_2, 0,0467 g H_2O
$C_6\ H_8\ ON_4$ Ber. C: 48,00 H: 4,00
Gef. »: 48,12 »: 4,42

Oxydation mit Brom. Desoxyheteroxanthin wird in 10prozentiger Eisessiglösung mit 1,1 Teilen Brom ebenfalls in 10prozentiger Eisessiglösung versetzt. Das sofortige Eintreten der Reaktion wird an der rasch verschwindenden Farbe des Broms bemerkt. Die Lösung bleibt anfangs klar, trübt sich jedoch später und scheidet dann einen rotgelben, harzigen Niederschlag in reichlicher Menge ab. Dieser wird beim Erwärmen dünnflüssig und nimmt eine hellgelbe Farbe an. Durch Zusatz des doppelten Volumen Aethers wurden noch weitere Mengen desselben ausgefällt. Die ätherische Lösung präsentierte sich nach einigem Stehen fast farblos und wurde abgegossen. Der Niederschlag wurde, nachdem er noch mehrmals mit frischem Aether verrieben, in wenig warmem Wasser gelöst. Aus dieser Lösung, welche das bromwasserstoffsaure 7-Methyl-2-oxypurin enthält, kann letzteres

durch Zusatz von essigsaurem Natron oder durch Neutralisieren mit Alkali als zunächst noch ziemlich gefärbtes, jedoch krystallinisches Produkt erhalten werden. Um es nahezu farblos und rein zu erhalten, löst man es nochmals in Alkali und fällt es wieder mit Säure. Schliesslich krystallisiert man es aus heissem Wasser unter Zusatz von Tierkohle um. Ein so behandeltes Präparat zeigt sich in jeder Hinsicht mit dem durch Oxydation mit Bleisuperoxyd dargestellten Körper übereinstimmend.

Vergleichung des 7-Methyl-2-oxypurins aus Desoxyheteroxanthin und aus 7-Methyl-2,6-dichlorpurin.

Ich habe in der Einleitung bereits bemerkt, dass ich das 7-Methyl-2-oxypurin nach *Emil Fischer* aus 7-Methyl-2,6-dichlorpurin dargestellt habe. Das erhaltene 7-Methyl-2-oxypurin wurde durch Fällen der alkalischen Lösung mit Essigsäure und Umkrystallisieren aus heissem Wasser gereinigt.

War schon durch die Wasserbestimmung (Trocknen bei 130°) und Verbrennung meines Präparates die Natur desselben erwiesen, so zeigte sich die Uebereinstimmung mit dem *Fischer*'schen auch in der Löslichkeit in heissem Wasser, welche ich bei beiden Präparaten 1 : 11,5 (Fischer 10—15 Teile) fand. Ausser dem Verhalten gegen Silbernitrat und Salpetersäure zeigten beide genau das gleiche auch gegen Chlorgold und Barythydratlösung. An ihrer Identität kann daher kein Zweifel bestehen.

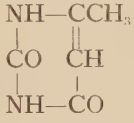
II.

Einleitung.

—o—

Anschliessend an die Untersuchungen über die elektrolytische Reduktion von 3-Methyl- und Heteroxanthin, welche aus der Harnsäure entstanden gedacht, zu den Diureiden gehören, war mir die Aufgabe gestellt, die Brauchbarkeit der Methode auch an einigen Monureiden zu erproben. Wie der Erfolg gezeigt hat, lassen sich derartige Körper, deren Entstehung aus Harnstoff und Säuren oder Säurerestern ihre Natur als säureamidartige Substanzen beweist, sehr wohl durch elektrolytische Reduktion in sauerstoffärmere Hydroderivate verwandeln.

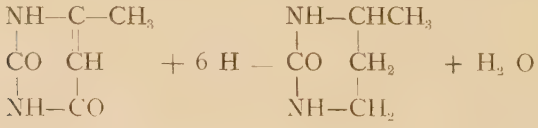
Von den Vertretern der Klasse der Monureide wurde zunächst das Methyluracil in Angriff genommen.



Seiner Konstitution nach war für dieses von vorneherein nach 3 möglichen Richtungen eine Reduzierbarkeit vorhanden. Erstens konnte seine doppelte Bindung (siehe unten folgende Gleichung), welche aus dem Oxykrotonsäurerest des Acetessigesters stammt, unter Wasserstoffanlagerung in eine einfache übergehen. Zweitens konnte die der Karboxylgruppe der Acetessigsäure entsprechende Karbonylgruppe, drittens schliesslich die des Harnstoffrestes in eine Methylengruppe

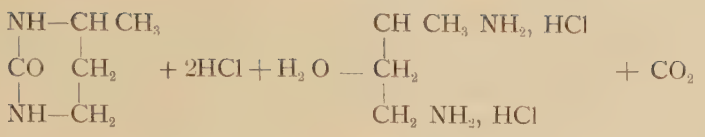
übergehen. Von diesen 3 Möglichkeiten habe ich ganz in Uebereinstimmung mit den beim Desoxyheteroxanthin gemachten Beobachtungen die letzte als sehr unwahrscheinlich gefunden, wenigstens konnte aus den Reduktionsprodukten kein Körper isoliert werden, dessen Konstitution eine derartige Annahme gerechtfertigt hätte. Andererseits machte es letzterer Umstand sowohl als die Menge des verbrauchten Wasserstoffs, welche sich in mehreren Versuchen bei verschiedenen Temperaturen und Stromconcentrationen übereinstimmend zu 6 Atomen pro Molekül fand, unwahrscheinlich, dass von den beiden ersten Möglichkeiten etwa die eine von der anderen unabhängig oder beide zusammen neben einer von beiden stattfänden.

Was die Reduktionsprodukte selbst anbetrifft, so wurden neben amorphen Produkten, auf deren Untersuchung ich verzichtet habe, zwei gut charakterisierbare Körper erhalten: der Methyltrimethylenharnstoff und das 1,3-Diaminobutan. Ersterer stellt das eigentliche Reduktionsprodukt des Methyluracils dar, aus welchem er gemäss der Formelgleichung:



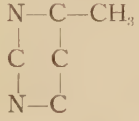
entsteht.

Die Konstitution des Körpers im Sinne der eben gebrauchten Formel wird bewiesen durch seine Eigenschaften, sowie durch seine Spaltungsprodukte. Beim Erhitzen mit starken Säuren auf 200° liefert nämlich der cyklische Harnstoff neben Kohlensäure eine Diaminbase von der Zusammensetzung $C_4 H_{12} N_2$. Die Reaktion kann nicht wohl anders formuliert werden, als folgendermassen:



Die Diaminbase charakterisiert sich demnach als ein bisher unbekanntes, mit dem Putrescin isomeres 1,3-Diaminobutan. Wie bereits erwähnt, findet sich dasselbe auch direkt unter den Reduktionsprodukten.[1]) Die Identität beider wurde durch die Analyse ihres Pikrats festgestellt.

Der Methyltrimethylenharnstoff gehört wie auch Methyluracil zu den Derivaten des Methylpyrimidins, welche den Ring



enthalten und kann analog den Hydrooxypurinen als „Methylhydrooxypyrimidin" betrachtet werden. Er ist das homologe des von *Emil Fischer* und *Koch*[2]) dargestellten Trimethylenharnstoffs. Der letztere unterscheidet sich von meinem Körper dadurch, dass er anstatt vom Diaminobutan vom Diaminopropan deriviert. (S. seine Darstellung l. c.)

Somit war zu erwarten, dass man vom Uracil selbst zu diesem Trimethylenharnstoff gelangen könne. Da aber das erstere bis jetzt noch nicht dargestellt ist, versuchte ich das

[1]) Das Vorhandensein des Diamins unter den Reduktionsprodukten wird dadurch, dass dasselbe ein Spaltungsprodukt des Harnstoffs darstellt, verständlich. Indessen dürfte wohl der während der Reduktion offenbar schon stattfindende Spaltungsprozess keine so einfache Deutung erfahren, da derselbe schon in der Kälte in der schwefelsauren Lösung erfolgt, während der reine Harnstoff bei Temperaturen bis zu 140° keine merkliche Spaltung zeigte. Ueber den Mechanismus dieses Prozesses habe ich keine Versuche gemacht.

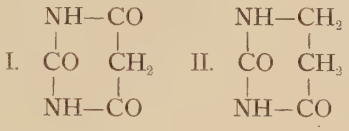
[2]) Ann. d. Chem. 232; 224.

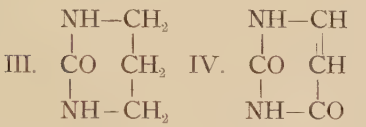
gleiche Resultat mit der Barbitursäure zu erreichen, für welche eine anscheinend ohne grosse Schwierigkeiten ausführbare Darstellungsmethode von *Michael*[1]) in der Litteratur verzeichnet sich vorfand.

Die Barbitursäure (I) ist das Ureid der Malonsäure, daher auch Malonylharnstoff genannt, und besitzt als amidartiges Derivat einer Dicarbonsäure zwei elektrolytisch reduzierbare Karbonylgruppen. Durch Verbrauch von 8 Atomen Wasserstoff müsste sie demnach in Trimethylenharnstoff (III) übergehen. In der That konnte letzterer auch aus dem Rohprodukt der elektrolytischen Reduktion isoliert werden. Während aber beim Methyluracil der Wasserstoffverbrauch konstant 6 Atome pro Molekül anzeigte, schwankte derselbe bei der Barbitursäure stets in einer Grenze zwischen 4 und 8 Atomen, und zwar stellte es sich heraus, dass immer weniger Wasserstoff verbraucht wurde, wenn die Temperatur niedriger gewählt wurde. Da nun nicht anzunehmen war, es bleibe etwa Barbitursäure unverändert, was ich auch niemals konstatiert habe, musste obiger Befund die Deutung erfahren, dass im gegebenen Falle zwei Vorgänge von einander unabhängig neben einander herlaufen, wobei das Vorwalten des einen oder des anderen durch die Temperatur bedingt ist. Der erste Vorgang besteht darin, dass beide Karbonylgruppen, der zweite, dass blos eine reduziert wird. In der That hat auch die Untersuchung des Reduktionsproduktes gezeigt, dass dasselbe ausser Trimethylenharnstoff einen zweiten Körper enthält, welcher in ziemlich guter Ausbeute entsteht, wenn eine mittlere Temperatur nicht überschritten wird. Die Analyse dieses letzteren Produktes, welches in unten zu besprechender Weise vom Trimethylenharnstoff getrennt wurde, stimmte in der That auf den Wert, der sich durch Reduktion

[1]) Journ. pr. Chem. 35; 456.

blos einer Karbonylgruppe ergiebt. Der nämliche Körper deriviert hypothetisch auch von dem noch nicht dargestellten Uracil (IV), wenn dessen doppelte Bindung unter Wasserstoffanlagerung in eine einfache übergeht. Deshalb nenne ich ihn Hydrouracil (II).





Wie man sieht, bietet die Barbitursäure ein charakteristisches Beispiel für die Möglichkeit stufenweiser Reduktion auf elektrolytischem Wege. Entsprechend dem positivierenden Einfluss des Wasserstoffeintritts in den Pyrimidinkern der Barbitursäure sehen wir zunächst aus der starken, zweibasischen Barbitursäure, welche in freiem Zustand sauer auf Methylorange reagiert und neutral reagierende einbasische Alkalisalze zu bilden im stande ist, das Hydrouracil entstehen. Dasselbe reagiert in wässriger Lösung vollständig neutral auf Lakmus. Es besitzt noch keine basischen Eigenschaften, zeigt vielmehr diejenigen einer wenn auch nur schwachen Säure. So liefert es noch ein anscheinend stark hydrolysiertes Silbersalz. Schaffen wir noch ein Sauerstoffatom aus dem Molekül weg, so gelangen wir zu dem Trimethylenharnstoff, der keine sauren Eigenschaften mehr besitzt, sondern nunmehr basische. Mithin konnte derselbe, ähnlich wie viele organische Basen mit Pikrinsäure aus der Mutterlauge des schweren in Wasser löslichen Hydrouracils seinerseits in Form eines schwer löslichen Pikrats niedergeschlagen werden. Eine

analoge Fällbarkeit war schon vorher an dem homologen Methyltrimethylenharnstoff beobachtet worden.

Wie bereits bemerkt, lassen sich aus den cyklischen Harnstoffen durch Spaltung mit starken Säuren Diaminbasen darstellen. Es bietet somit die elektrolytische Reduktion von Ureiden indirekt einen neuen Weg zur Darstellung von Körpern dieser Klasse. Ein Beispiel bietet das von mir neu auf diesem Wege erhaltene 1,3-Diaminobutan. Es sei mir deshalb an dieser Stelle eine kurze Zusammenstellung der wichtigsten Methoden zur Darstellung von Diaminen gestattet. Diamine wurden dargestellt:

1. Durch Erhitzen von Dihalogenderivaten aliphatischer Kohlenwasserstoffe, deren Halogenatome an verschiedenen Kohlenstoffatomen haften, mit alkoholischem Ammoniak[1]) z. B.

$$C_2 H_4 Br_2 + 2 NH_3 = C_2 H_4 (NH_2)_2 + 2 HBr.$$

Hierbei entstehen gleichzeitig auch sekundäre und tertiäre Aminbasen.

2. Durch Reduktion von Nitrilen zweibasischer Fettsäuren mit Natrium[2]) in alkoholischer Lösung (Anwendung der allgemeinen Reaktion von Mendius) z. B.

$$C_2 H_4 (CN)_2 + 8 H = C_4 H_8 (NH_2)_2 \text{ (Putrescin).}$$

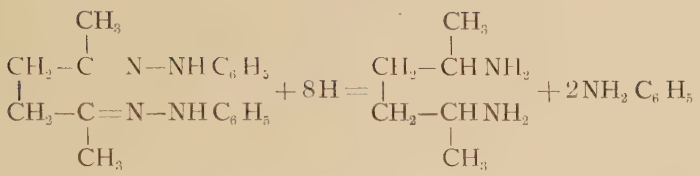
3. Durch Reduktion von Dihydrazonen[3]) und Dioximen.[4]) Erstere reagieren hierbei nach der allgemeinen Tafel'schen Reaktion z. B.

[1]) *A. W. Hofmann* Ib. 1861, 514, 519; Berichte 37,62; 23, 3299, 3711, Strache, Ber. 21, 2359, 2364.

[2]) *Ladenburg*, Ber. 18; 2957; 19, 780 — Phookan u. Krafft Ber. 25, 2253.

[3]) *Tafel*, Ber. 22, 1858. *Tafel* u. *Neugebauer* Ber. 23, 1545.

[4]) *Ciamician* u. *Zanetti* Ber. 22; 1970, 3178; 23; 1790. Angeli, Ber. 23; 1357.



Als vierte Methode reiht sich an die im Vorstehenden beschriebenen die vielleicht einer allgemeineren Anwendung fähige Bildung von Diaminen als Spaltungsprodukten elektrolytisch reduzierter Ureide.

Experimenteller Teil.

Reduktion des Methyluracils.

Will man Methyluracil in einer zur Reduktion geeigneten Menge in schwefelsaure Lösung bringen, so empfiehlt es sich, dasselbe gut getrocknet und in dem fein krystallinischen Zustand, wie man es bei seiner Darstellung durch Ausfällen aus der durch Verseifung des β- Uramidokrotonsäureesters entstandenen Lösung von Methyluracilkali mit Säuren erhält, bei gewöhnlicher Temperatur mit 50 %iger Schwefelsäure gut durchzuschütteln. Eine solche Lösung, welche zur Reduktion am besten 100 g pro Liter enthält, bleibt lange unverändert, während in einer konzentrierteren Lösung in 60 %iger Schwefelsäure bald Krystallisation, wahrscheinlich des Sulfates, eintritt. Verdünntere Schwefelsäure eignet sich nicht, weil sie zu wenig Methyluracil in Lösung hält.

Nachstehende zwei Versuche, welche in geschlossenen Apparaten[1]) stattfanden, geben ein Bild von den bei der Reduktion von Methyluracil angewandten Bedingungen und erhaltenen Resultaten in Bezug auf Stromausbeute und Wasserstoffverbrauch (siehe Tabelle).

[1]) Vgl. *Tafel* Ber. 33; 2209.

Anfangskonzentration g. pro Liter	100	100
Konzentration der Anodenflüssigkeit in %	50	50
Lösungsmittel % Schwefelsäure	50	50
Stromkonzentration Amp.	120	150
Kathodenfläche qdm. pro Liter	10	5
Temperatur	7°—9°	48°—50°
Dauer, Stunden	2½	2½
Anfängliche Stromausbeute %	94	86
Wasserstoffverbrauch pro 10 g Substanz und 6 Atome Wasserstoff von 0° und 760 mm berechnet	5319	5319
do. Gefunden	5270	5415

Diese Versuche wurden mit reinen Bleielektroden gemacht, welche nach den Vorschriften des Herrn Prof. *Tafel* präpariert waren. Versucht man das Methyluracil unter sonst gleichen Bedingungen wie obenstehend mit einer Kathode aus Platin zu reduzieren, so findet keine Aufnahme von Wasserstoff statt. Ebensowenig zeigte sich am Eudiometer eine solche, als ich eine elektrolytisch amalgamierte Bleikathode anwandte. Es ist also beim Methyluracil die nämliche Vorsicht in Bezug auf Fernhaltung fremder Metalle geboten, wie beim Kaffein und anderen schwer reduzierbaren Körpern.

Die in grösserem Massstabe ausgeführten Versuche wurden sowohl zwischen 15° und 20° als etwa bei 50° unter Verwendung präparierter Bleibecher als Kathoden vorgenommen. Die Bedingungen waren sonst den in geschlossenen Apparaten angewendeten analog. Eine wesentliche Verschiedenheit der erhaltenen Produkte konnte ich hierbei nicht konstatieren. Die Verarbeitung auf dieselben geschah wie folgt:

Die Reduktionsflüssigkeit, welche in der Regel farblos ist, wird nach Verdünnung auf das doppelte Volumen mit kohlensaurem Baryt zunächst vom grössten Teil der freien Schwefelsäure befreit und dann mit Barythydratlösung neutralisiert. Es färbte sich hierbei die Flüssigkeit etwas gelblich. (Wendet man einen kleinen Ueberschuss von Barythydrat an, so giebt die Flüssigkeit, welche mit Chlorbarium Schwefelsäure in Menge anzeigt, sofort eine intensiv alkalische Reaktion. Gleichzeitig macht sich der sperma- und piperidinartige Geruch der Diaminbase bemerklich.) Es wurde sodann vom schwefelsauren Baryt abfiltriert und die Lösung im Vakuum zur Trockene abgedampft. Hierbei blieb in der Regel eine mehr oder weniger syrupöse, meistens halbfeste hellbraune Masse zurück. Die Menge derselben betrug etwas über zwei Drittel des Ausgangsmaterials. Behandelt man diesen Rückstand mit Chloroform und zwar, indem man wiederholt damit auskocht, so verliert derselbe ein Drittel seines Gewichtes, indem der Methyltrimethylenharnstoff von schmierigen Substanzen, welche seine Krystallisation hindern, begleitet, in Lösung geht. Ungelöst bleibt das schwefelsaure 1,3-Diaminobutan neben amorphen Produkten der Reduktion.

Methyltrimethylenharnstoff.

$C_5\ H_{10}\ ON_2$.

Aus der obenerwähnten Chloroformlösung kann man unter Umständen, d. h., wenn die Quantität der amorphen, resp.

schmierigen Substanzen dies gestattet, einen Teil des in ihr vorhandenen Methyltrimethylenharnstoffs direkt krystallisiert erhalten. Die Chloroformlösung wurde zu diesem Zweck mit Kaliumkarbonat getrocknet und im Vakuum langsam verdunsten gelassen. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus heissem Alkohol wird der Harnstoff alsdann rein erhalten. Lässt man die Chloroformmutterlauge weiter verdunsten, so erhält man weitere, nunmehr stark verschmierte Krystallisationen. Durch Aufstreichen derselben auf Thon, Befeuchten mit Chloroform und Stehenlassen in einer Chloroformatmosphäre kann man die Schmiere von den Krystallen trennen. Das ganze Verfahren ist indessen nicht mit guter Ausbeute verknüpft und gelingt auch nicht immer.

Sicherer ist und bessere Ausbeute liefert die Methode, nach der es mir überhaupt zuerst gelang, den Methyltrimethylenharnstoff zu isolieren. Dieselbe beruht auf der Fähigkeit des Harnstoffs bei vorsichtigem und allmählichem Erhitzen auf etwa 200° zu sublimieren und zwar mitunter in schönen, langen, spiessigen Nadeln.

Der Chloroformextrakt wurde in einer evakuierten Retorte im Luftbad 6 Stunden lang auf 180°—200° erhitzt, wobei der Harnstoff allmählich als wenig gefärbte, harte Krystallmasse nach dem oberen Teil des Bauches und zum kleinen Teil in den Hals der Retorte sublimierte. Aus 9 g Extrakt wurden 6,2 krystallisierten Sublimates erhalten, während eine pechartige Masse zurückblieb, aus der nichts weiter isoliert werden konnte.

Dieses Verhalten liesse auch die Vermutung aufkommen, dass das in der Chloroformlösung befindliche, schlecht krystallisierende Produkt neben dem Methyltrimethylenharnstoff einen Körper enthalte, der erst bei höherer Temperatur in denselben übergehe. Ein Auftreten von Wasserdämpfen wurde nicht konstatiert, kann sich jedoch bei dem allmählichen

und lang andauernden Erhitzen im Vakuum leicht der Beobachtung entzogen haben.

Das Sublimat wurde gepulvert und zunächst mit einer kleinen Menge kaltem absolutem Alkohol ausgezogen. Hierbei wird es vollkommen farblos. Um es rein zu erhalten, wurde es einmal aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Bei weiterem Umkrystallisieren änderte sich alsdann der Schmelzpunkt nicht mehr.

Analyse:

0,1580 g Subst. 0,3032 g CO_2 0,1243 g H_2O
0,1567 g » 0,3029 g » 0,1233 g »
0,1796 g » 39,1 ccm N (19° 739,5 mm.)
$C_5\ H_{10}\ ON_2$ Ber. C: 52,63 H: 8,77 N: 24,56
Gef. » : 52,34; 52,72 » : 8,74; 8,74 » : 24,34.

Der Methyltrimethylenharnstoff schmilzt ohne Zersetzung zwischen 200° und 202° (uncorr.). Kleine Mengen desselben lassen sich unter gewöhnlichem Druck unzersetzt sublimieren. Der Harnstoff ist schon in kaltem Wasser recht leicht löslich. Diese Lösung zeigt neutrale Reaktion. Auch heisser Alkohol nimmt die Substanz leicht auf. Aus der heiss konzentrierten Lösung krystallisieren beim Erkalten kleine Prismen. Aus der kalt gesättigten alkoholischen Lösung scheiden Essigäther, sowie Aether weitere Mengen der Substanz ab. Der Löslichkeit in Chloroform geschah schon Erwähnung. Der Methyltrimethylenharnstoff besitzt gegenüber kochenden Alkalien und Barythydratlösung eine anscheinend sehr grosse Beständigkeit. Die unter gewöhnlichem Druck siedenden alkalischen Flüssigkeiten spalten keine flüchtige Base aus demselben ab. Selbst nach dem Erhitzen im geschlossenen Rohr mit Barytwasser auf 130° konnten nur Spuren einer flüchtigen Base überdestilliert werden. Auch starke Säuren sind bis zu verhältnissmässig hohen Temperaturen noch nicht im stande, den Pyrimidinkern zu sprengen. So war Erhitzen mit konzen-

trierter Salzsäure auf 140° wirkungslos und erst bei 200° konnte eine Aufspaltung unter Kohlensäureentwickelung konstatiert werden. Den nämlichen Erfolg hatte Erhitzen mit 40prozentiger Schwefelsäure auf 200°—220°. Kochen mit 80prozentiger Schwefelsäure brachte nur sehr geringe Mengen zur Spaltung.

Methyltrimethylenharnstoffpikrat.

$C_5\ H_{10}\ ON_2,\ C_6\ H_2\ (NO_2)_3\ OH.$

Man erhält das Salz beim Versetzen der wässrigen Lösung des Harnstoffs mit Pikrinsäurelösung als eine aus gelben Blättchen bestehende Fällung. Dieselbe löst sich in heissem Wasser schwer, noch viel schwerer in kaltem.

Analyse:

0,1428 g Subst. 25,4 ccm N (19° 755 mm)

$C_{11}\ H_{13}\ O_8\ N_5$ Ber. N: 20,40 Gef. 20,31.

Spaltung des Methyltrimethylenharnstoffs mit Salzsäure. Ein Teil Harnstoff wurde mit 5 Teilen konzentrierter Salzsäure im Rohr eingeschlossen und dasselbe 4 Stunden lang auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte sich beim Oeffnen kräftiger Druck infolge der entstandenen Kohlensäure. Die Flüssigkeit war farblos geblieben. Sie wurde zur Trockene eingedampft und mit konzentrierter Kalilauge destilliert. Aus dem Destillat wurde mit Pikrinsäure das später genauer zu beschreibende Pikrat des 1,3-Diaminobutans gefällt. Die Menge desselben war nahezu gleich der des angewandten Methyltrimethylenharnstoffs.

Analyse:

0,1865 g Subst. 33,3 ccm N (17,5°, 752 mm)

$C_{16}\ H_{18}\ O_{14}\ N_8$ Ber. N: 20,51 Gef. 20,45.

Die Spaltung mit 40prozentiger Schwefelsäure bietet nur insofern eine Verschiedenheit von der Salzsäurespaltung, als die Lösung sich etwas braun färbt.

1,3-Diaminobutan.

$C_4 H_{12} N_2$.

Das Sulfat der Base befindet sich, wie oben bereits bemerkt, in dem in Chloroform nicht löslichen Teil des Rohproduktes der elektrolytischen Reduktion im Gemenge mit amorphen Produkten, die ich nicht untersucht habe. Mit wenig Wasser löst sich die Masse fast völlig zu einer dunkelbraunen öligen Flüssigkeit auf. Zur Gewinnung der Base versetzt man diese Lösung mit konzentrierter Kalilauge und destilliert aus dem Oelbade ab. Es geht alsdann ein Gemisch der Diaminbase mit Wasser über. Dasselbe war schwach gelblich gefärbt und korrodierte Kork und Kautschuk. Die Titration einer Probe mit Normalsalzsäure ergab bei mehreren unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten Reduktionen übereinstimmend einen Gehalt von etwa 13 % vom angewendeten Methyluracil an 1,3-Diaminobutan. Ein Auftreten von Ammoniak konnte bei der Kalidestillation niemals beobachtet werden.

Die Ausbeute an Diaminbase lässt sich um mehr als den doppelten Betrag steigern, wenn man sich die Spaltbarkeit des Harnstoffs zu nutze macht. Zu diesem Zweck wird das Rohprodukt der Reduktion des Methyluracils in konzentrierter Salzsäure gelöst und im geschlossenen Rohr 6 Stunden auf 200° erhitzt, wobei Kohlensäure in Menge gebildet wird. Die dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit wird von braunen Flocken filtriert, nach dem Verdünnen mit Tierkohle behandelt, zur Trockene verdampft und der Rückstand mit Alkali destilliert. Die Titration ergab dann einen Diamingehalt von etwas über 30 % vom angewendeten Methyluracil.

Diese immerhin nicht schlecht zu nennende Ausbeute macht die elektrolytische Reduktion von Methyluracil zu einer ergiebigen Darstellungsmethode des 1,3-Diaminobutans. Prak-

tisch stellen sich derselben allerdings ziemliche Schwierigkeiten in den Weg. Dieselben werden durch den hohen Druck einerseits und die hohe Temperatur andererseits verursacht, bei welcher die Glasröhren, auf welche man angewiesen ist, durch die Säuren anscheinend stark korrodiert, bei geringen Temperaturschwankungen im Schiessofen u. s. w. sehr leicht platzen. Diese Gefahr wird gemildert, wenn man anstatt mit konzentrierter Salzsäure mit 30prozentiger Schwefelsäure im Rohr erhitzt. Hierbei entstehen allerdings viel mehr amorphe unlösliche Substanzen; indessen bleibt die Ausbeute an Diamin etwa dieselbe. Man kann dann so verfahren, dass man aus der ursprünglichen stark schwefelsauren Lösung nur so viel Schwefelsäure mit Baryt oder billiger mit Kalk entfernt, dass sie noch dreimal soviel Schwefelsäure als Methyluracil an Gewicht enthält und dann soweit einengt, dass auf 1 g angewendeten Methyluracils 10 ccm treffen.

Das 1,3-Diaminobutan wird aus dem Hydrochlorat, welches man krystallisiert erhalten kann, durch Destillation mit Kali oder Kalk als farbloses, leicht bewegliches Oel gewonnen.

Analyse:

0,2246 g Subst. 0,4515 g CO_2 0,2732 H_2O

C_4 H_{12} N_2 Ber. C: 54,54 H: 13,63

Gef. » : 54,84 » : 13,52.

Die Base siedet unter einem Druck von 738 mm bei 140,5°—141,5° (uncorr.). Sie hat ungefähr das spezifische Gewicht 0,86. In Kältegemisch erstarrt sie nicht. An der Luft raucht sie. Mit Wasser ist sie vollkommen mischbar. Während die Base selbst ein leicht bewegliches Liquidum darstellt, ist ein Gemisch mit Wasser, welches 40 % Diamin enthält, ölig.

Die wässrige Lösung der Base liefert mit Pikrinsäure, auch bei grosser Verdünnung, einen krystallinischen Niederschlag des Pikrats.

Quecksilberchlorid erzeugt in derselben eine farblose, amorphe Fällung, die sich in Salzsäure auflöst.

Silbernitrat wird durch überschüssige Base nicht gefällt, Chlorsilber gelöst.

1,3-Diaminobutanhydrochlorat.

$C_4 H_{12} N_2$, 2 HCl.

Neutralisiert man die wässrige Lösung der Base mit Salzsäure und dampft ab, so bleibt das Hydrochlorat zunächst als Syrup zurück. Nach einiger Zeit erstarrt es teilweise direkt krystallinisch. Beim Behandeln der Masse mit absolutem Alkohol und nicht zu viel absolutem Aether liefert es alsdann reichliche Mengen farblosen krystallinischen Salzes.

Analyse:

0,1943 g Subst. 0,3470 g Ag Cl.

$C_4 H_{12} N_2$, 2 HCl Ber. Cl 44,10 Gef. 44,16.

Das Hydrochlorat schmilzt bei 170°—172°. Bei höherem Erhitzen wird es unter Bildung pyridinartig riechender Dämpfe zersetzt. In Wasser ist es ausserordentlich leicht löslich und zerfliesst langsam an feuchter Luft. In Alkohol löst es sich schwer. Seine Krystallform sind Nadeln.

Mit Platinchlorid liefert die Lösung des Salzes eine Krystallisation von derben schief abgeschnittenen Prismen.

1,3-Diaminobutanpikrat.

$C_4 H_{12} N_2$, $(C_6 H_2 (NO_2)_3 OH)_2$.

Dieses Salz ist für die Base sehr charakteristisch. Es fällt auch aus verdünnter Lösung durch Pikrinsäure aus und wurde aus heissem Wasser umkrystallisiert.

Analyse:

0,1698 g Subst. 0,2201 g CO_2 0,0504 g H_2O
0,1202 g » 22,1 ccm N (18,5° 736,5 mm)
C_{16} H_{18} O_{14} N_8 Ber. C: 35,17 H: 3,29 N: 20,51
Gef. »: 35,35 »: 3,29 »: 20,53

Beim Erhitzen des Salzes verpufft dasselbe. Es löst sich in etwa 65 Teilen siedenden Wassers und krystallisiert beim Erkalten in grossen, derben, oft centimeterlangen, goldgelben Prismen krystallwasserfrei zu 85 Prozent wieder aus.

Ob dieser geringen Löslichkeit erscheint die Reindarstellung der Base auf diesem Wege ratsam. Indessen war es zunächst nicht ganz einfach, aus dem Pikrat die Base selbst wieder zu gewinnen. Merkwürdigerweise lässt dieselbe sich nämlich aus dem Salz auch beim Kochen mit verdünnten Alkalien oder Barytwasser nur spurenweise wieder frei machen, resp. in den übergehenden Dämpfen nachweisen. Letzteres wird zwar beim Erhitzen mit sehr konzentrierter Natronlauge erreicht, es destillieren dann jedoch gleichzeitig Zersetzungsprodukte der Pikrinsäure mit über. Um also der Base wieder habhaft zu werden, muss man das Pikrat durch Säuren zersetzen, aus deren Salzen sie mit Kali oder Kalk bequemer erhalten werden kann. Vorteilhaft wendet man 20prozentige Salzsäure an und äthert die frei werdende Pikrinsäure aus.

Reduktion der Barbitursäure.

Darstellung der Barbitursäure. Von den in der Litteratur zur Gewinnung von Barbitursäure aufgeführten Darstellungsweisen erscheint die synthetische Methode von *Arthur Michaël* zu präparativen Zwecken als geeignet. Da

ich dieselbe etwas modifiziert habe, sei es mir gestattet, einige Angaben darüber zu machen. Wenn man nach den sehr kurzen Angaben von *Michaël* eine alkoholische Lösung von Harnstoff (ich wandte sowohl die berechnete Menge, als auch später einen Ueberschuss an) zu einer solchen von Natriummalonsäureester zugiebt und dann die fast sofort abgeschiedene breiige Masse, welche derselbe als das „Natriumsalz" der Barbitursäure bezeichnet, nach einigem Stehen aus Wasser umzukrystallisieren versucht, so bemerkt man, sobald die Masse mit dem Wasser in Berührung kommt, sogleich die Ausscheidung eines grossen Teiles des angewendeten Malonsäureesters. Das wirkliche Natriumsalz konnte ich so nur in einer Ausbeute von etwa 20 % der Theorie aus dem Reaktionsprodukt gewinnen. Die breiige Masse besteht demnach doch nur zum kleineren Teil aus dem Natriumsalz der Barbitursäure, zu einem grossen aus dem des Esters. Zur Erzielung einer irgend erheblichen Ausbeute habe ich längeres Kochen der breiigen Masse mit Alkohol am Rückflusskühler für notwendig befunden. Letztere nimmt dabei nach und nach ein mehr krystallinisches Aussehen an. Aber auch so erzielte ich sowohl beim Umkrystallisieren des Natriumsalzes, wie es *Michaël* vorschreibt, als auch beim direkten Ausfällen der Barbitursäure mit Salzsäure nicht mehr als etwa 45 % der theoretisch möglichen Menge.

Reduktion. Zweckmässig löst man die von Krystallwasser im Exsikkator oder bei 100° befreite Barbitursäure unter Erwärmen in 50prozentiger Schwefelsäure in der Konzentration 100 g pro Liter. Eine solche Lösung hält sich selbst bei starker Abkühlung lange ohne Krystallisation. Zu den Reduktionen wurde stets eine frisch bereitete Lösung benutzt. Versuche im geschlossenen Apparat wurden mit Mengen von 2 bis 7 g Substanz und einer Stromstärke von 12 bis 15 Ampère pro 10 g ausgeführt. Hierbei gestaltete sich das Ver-

hältnis der Temperatur zum Wasserstoffverbrauch in 3 Versuchen, wie folgt:

Temperatur	Wasserstoffverbrauch pro 10 g Substanz (0° und 760 mm)		
	berechnet für 4H	für 8 H	Gefunden
I. 2°—18°	3435	6870	3850
II. 23°—24°	3435	6870	5000
III. 30°—47°	3435	6870	5650

Diesem Befund entspricht die Beobachtung, dass in Versuch (I) hauptsächlich Hydrouracil, in Versuch (II) dagegen wenig von diesem Körper gefunden wurde. In Versuch (III) endlich schien mit ziemlicher Sicherheit der Trimethylenharnstoff vorzuwalten. Da jedoch unter den Bedingungen, unter welchen der letztere Versuch stattfand, d. h. bei höherer Temperatur, sich gleichzeitig amorphe Produkte bilden, deren Anwesenheit die Reindarstellung der beiden Reduktionsprodukte wesentlich erschwert, wurde bei der Darstellung grösserer Mengen bei mittlerer Temperatur (16° bis 21°) gearbeitet.

Die Verarbeitung des Reduktionsproduktes geschah zunächst ganz wie beim Methyluracil beschrieben wurde. Die mit Barythydratlösung neutralisierte Flüssigkeit, welche gelblich gefärbt war, zeigte sich frei von Schwefelsäure. Das Auftreten einer Aminbase wurde demnach nicht beobachtet. Die Lösung wurde aus dem Wasserbade zur Trockene abdestilliert und hinterliess einen schwach gefärbten krystallinischen Rückstand. Aus 12 g Barbitursäure wurden 10 g dieses Rohproduktes erhalten. Krystallisiert man diesen Rück-

stand aus absolutem Alkohol, worin sich etwa gebildete, amorphe Substanzen nicht lösen, unter Zusatz von etwas Tierkohle um, so erhält man vollkommen farblose, anscheinend einheitliche Krystallisationen, welche nicht ganz scharfe und bei verschiedenen Operationen verschiedene Schmelzpunkte zeigten. (Bei Versuch [II] beispielsweise 252° bei [III] 244°.) Die Analyse eines solchen Produktes (dasselbe entstammte gleichfalls Versuch [III]) ergab Werte, welche zwischen den für die beiden Formeln $C_4 H_6 O_2 N_2$ und $C_4 H_8 O N_2$ berechneten liegen (im letzten Falle näher nach $C_4 H_8 O N_2$, also Trimethylenharnstoff). Aus demselben Produkt liess sich der Trimethylenharnstoff vom Schmelzpunkt 260° durch vorsichtige Sublimation isolieren.[1])

Analyse des durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol gereinigten Sublimates:

0,1466 g Subst. 36,3 ccm N (23°; 754,5 mm)
$C_4 H_8 O N_2$ Ber. N: 28,00 Gef. 27,73.

Diese Versuche und Analysen beweisen mit Sicherheit dass die aus Alkohol gewonnenen Krystallisationen, so ähnlich sie sich auch auf den ersten Blick in Bezug auf äusseren Habitus, Schmelzpunkt, Löslichkeit in Alkohol verhalten mögen, kein einheitliches Produkt darstellen. Dieselben sind offenbar Gemenge von Hydrouracil und Trimethylenharnstoff. In der That kann das erstere, sofern es in erheblicher Menge entstanden, was durch Reduktion bei mittlerer Temperatur, wie bereits erwähnt, ermöglicht ist, durch seine geringere Löslichkeit in kaltem Wasser vom leicht löslichen Trimethylenharnstoff getrennt werden. Aus der Mutterlauge wird der letztere in Form seines schwer löslichen Pikrates gefällt.

[1]) Wie sich zeigte (siehe unten), besitzt auch das Hydrouracil Sublimationsfähigkeit. Offenbar sublimiert jedoch der um 14° niedriger schmelzende Trimethylenharnstoff zuerst.

Hydrouracil.

$C_4 H_6 O_2 N_2$.

10 g des oben erwähnten Gemenges der Reduktionsprodukte wurden mit 25 g Wasser längere Zeit digeriert und dann abgesaugt. 4,8 g Hydrouracil waren ungelöst geblieben. Dasselbe wird durch einmaliges Umkrystallisieren aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle farblos und rein erhalten.

Analyse:

0,1256 g Subst.	0,1926 g CO_2	0,0571 g H_2O	
0,1248 g »	27,5 ccm N	(21,5°, 749 mm)	
$C_4 H_6 O_2 N_2$	Ber. C: 42,10	H: 5,26	N: 24,56
	Gef. » : 41,82	» : 5,13	» : 24,68.

Das Hydrouracil schmilzt bei 274° (uncorr.) und sublimiert in kleiner Menge bei höherem Erhitzen unzersetzt. Etwa 5 Teile kochenden Wassers lösen es auf. Beim Erkalten kommt es aus dieser Lösung zum weitaus grössten Teil in Form nicht sehr regelmässiger, viereckiger Platten wieder heraus. In Alkohol ist es weit schwerer löslich als in Wasser, etwas leichter in heissem Methylalkohol, nur ganz wenig in Chloroform und Aceton.

Das Hydrouracil besitzt nicht basische Eigenschaften. So kann es aus einer alkoholischen Pikrinsäurelösung unverändert umkrystallisiert werden. Verdünnte Mineralsäuren nehmen es nicht sichtlich leichter auf als Wasser.

Der Körper besitzt vielmehr die Eigenschaften einer Säure. Erwärmt man seine wässrige Lösung mit frischgefälltem Silberoxyd, so lösen sich beträchtliche Mengen des letzteren auf unter Bildung eines sich sogleich teilweise wieder zersetzenden Silbersalzes. Das Hydrouracil löst sich zwar gar nicht oder doch nur schwer in Ammoniak, dagegen leicht in Natron- oder Barytlauge. Beim Neutralisieren mit Salz-

säure oder Einleiten von Kohlensäure scheidet es sich aus dieser Lösung wieder aus.

Gegen Barythydrat zeigt das Hydrouracil insbesondere noch folgendes Verhalten. Löst man es in $1^1/_2$ Aequivalenten Barytwasser, leitet dann Kohlensäure ein und kocht darauf, so bleibt ein Teil des Baryts in Lösung, welche völlig neutral reagiert. Demnach scheint hier eine mindestens teilweise Aufspaltung stattgefunden zu haben, denn gesetzt, es wäre das Bariumsalz des Hydrouracils (falls ein solches existiert) durch Massenwirkung zum Teil nicht von der Kohlensäure zerlegt worden, so sollte man von demselben als Salz eines schwachen Säureions mit Bariumionen wenigstens eine Indikatorreaktion auf die letzteren erwarten. Bei längerem Kochen der Lösung des Hydrouracils mit Barytlauge scheidet sich langsam Bariumcarbonat ab.

Charakteristisch für Hydrouracil ist seine ungemein grosse Beständigkeit gegenüber starken Oxydationsmitteln. Durch eine mit Schwefelsäure angesäuerte Permanganatlösung wird es selbst beim Kochen nur langsam angegriffen. In konzentrierter Salpetersäure löst es sich leicht, wird jedoch von derselben selbst bei längerem Kochen nicht angegriffen und fällt beim Verdünnen mit mässigen Mengen Wasser wieder unverändert aus. Empfindlich ist der Körper indes gegen ammoniakalische Kupferlösung. Beim Kochen mit derselben tritt Oxydation unter Abscheidung eines dunkeln Niederschlages ein. Die wässrige Lösung des Hydrouracils giebt weder mit Silbernitrat noch mit Quecksilberchlorid Niederschläge. Aus der warm gesättigten Lösung in Silbernitratlösung krystallisiert dasselbe wieder unverändert aus. Fügt man indessen zu einer solchen Lösung, welche Silbernitrat oder Quecksilberchlorid enthält, Natron- oder Barytlauge, so entstehen Niederschläge, welche offenbar Metallsalze des Hydrouracils darstellen. Der mit Quecksilber-

chlorid erhaltene Niederschlag ist anfangs amorph, wird jedoch beim Erwärmen anscheinend krystallinisch; derselbe zeigt alsdann auch beim Kochen mit überschüssiger Natronlauge keine sichtliche Veränderung. Das Silbersalz ist wie oben bereits erwähnt, ziemlich unbeständig. Mit Phosphorwolframsäure liefert die wässrige Lösung der Substanz auch bei Gegenwart von Salpetersäure keinen Niederschlag.

Silbersalz des Hydrouracils.

1 Teil Substanz wurde in etwa 10 Teilen warmen Wassers gelöst, mit 1 Aequivalent Silbernitrat versetzt und unter Umschütteln 1 Aequivalent reiner, chlorfreier Barythydratlösung zugegeben. Die zuerst entstehende bräunliche Fällung macht rasch einer vollkommen weissen Platz. Anfänglich war dieselbe amorph, ging jedoch beim Stehen allmählich in den krystallinischen Zustand über. Sie besteht dann aus langen schmalen Prismen von häufig kahnförmiger Gestalt. Das Salz ist sowohl im feuchten als im trockenen Zustand sehr lichtempfindlich. Erwärmt man es mit Wasser, so löst es sich ziemlich leicht auf. Da es sich hierbei jedoch zum Teil zersetzt, konnte es nicht unkrystallisiert werden. In Salpetersäure und in Ammoniak ist es leicht löslich. Zwei Silberbestimmungen ergaben anstatt des für die Formel $C_4 H_5 O_2 N_2 Ag$ berechneten Wertes 48,9 % übereinstimmend 52,0 %. Das Salz dürfte daher wohl stark hydrolysiert sein.

Trimethylenharnstoff.

$C_4 H_8 O N_2$.

Die wässrige Mutterlauge des rohen Hydrouracils (s. oben) wurde direkt mit einer heissen Lösung von 12 g Pikrinsäure in 300 ccm Wasser versetzt, wobei sofort die Abscheidung des Pikrates begann und nach 2stündigem Stehen 8,5 g des

Salzes ausgefallen waren. Zur Analyse wurde letzteres aus heissem Wasser umkrystallisiert und bei 100° getrocknet. Der Harnstoff wurde dann in der Weise aus seinem Pikrat wiedergewonnen, dass er zunächst mit der fünffachen Menge 35prozentiger warmer Schwefelsäure übergossen, 10 Minuten lang damit geschüttelt und dann die erkaltete Lösung, in welcher sich der grösste Teil der Pikrinsäure suspendiert befand, sorgfältig ausgeäthert wurde. Die vollkommen pikrinsäurefreie, jedoch schwach gelblich gefärbte Lösung wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und dann durch heisse Barythydratlösung die Schwefelsäure entfernt und im Vakuum eingedampft. Es blieben 2 g eines krystallinischen, fast farblosen Rückstandes, welcher aus heissem Alkohol unkrystallisiert und bei 100° getrocknet wurde.

Analyse:

0,1136 g Subst. 0,2010 g CO_2 0,0833 g H_2O
0,1138 g » 28,95 ccm N (24°, 751,5 mm)
$C_4 H_8 ON_2$ Ber. C: 48,00 H: 8,00 N: 28,00
Gef. »: 48,16 »: 8,15 »: 28,19

Die Eigenschaften dieses Produktes gestatten eine vollkommene Identifizierung mit dem in der Einleitung schon erwähnten von *Fischer und Koch* dargestellten Körper. So schmilzt es bei 260°, besitzt Sublimationsfähigkeit, löst sich in Wasser leicht, in kaltem Alkohol schwer und wird von Alkalien aus der wässrigen Lösung in feinen Nädelchen gefällt. Dagegen liefert die wässrige Lösung mit Salpetersäure keinen Niederschlag.

Die basischen Eigenschaften des Trimethylenharnstoffs kommen durch die Existenz eines Pikrates zur Geltung. Mit alkoholischer Schwefelsäure wird ein in kleinen Würfelchen krystallisierendes Sulfat erhalten.

Trimethylenharnstoffpikrat.

$C_4 H_8 ON_2$, $C_6 H_2 (NO_2)_3 OH$.

Das Salz fällt in hübschen gelben Nädelchen, wenn die wässrige Lösung des Harnstoffs mit einer solchen von Pikrinsäure versetzt wird. Es ist in etwa 35 Teilen siedenden Wassers löslich. Beim Erkalten krystallisiert es daraus in charakteristischen, langen, zickzackförmig gebrochenen Nadeln wieder aus.

Analyse:

0,1221 g Subst. 0,1649 g CO_2 0,0352 g H_2O

$C_{10} H_{11} O_8 N_5$ Ber. C: 36,29 H: 3,34

Gef. » 36,81 » 3,24.

Lebenslauf.

o —

Ich, Arthur Weinschenk, bin geboren zu Mainz (Provinz Rheinhessen) am 13. Februar 1877 als Sohn des Kaufmanns Lazarus Weinschenk und dessen Ehefrau Theodora, geb. Heidler. Ich bin israelitischer Konfession.

Meine Vorbildung erhielt ich von Herbst 1886 ab auf dem grossherzoglich hessischen, humanistischen Gymnasium zu Mainz, welches ich im Sommer 1895 mit dem Zeugniss der Maturität verliess.

Meiner ursprünglichen Absicht gemäss widmete ich mich zuerst dem Studium der Ingenieurwissenschaft und war zu diesem Zweck ein Semester an der technischen Hochschule zu München immatrikuliert, wandte mich jedoch vom Sommersemester 1896 ab dem Studium der Chemie zu. Ich war nacheinander an den Universitäten München, Strassburg, Berlin und Würzburg immatrikuliert. An der letzteren bestand ich am 17. Juni 1898 das Verbandsexamen und arbeitete vom Sommersemester 1899 bis inklusive Sommersemester 1900 unter Leitung des Herrn Prof. Dr. J. Tafel an der vorstehenden Dissertation. Die mündliche Prüfung bestand ich am 17. Dezember 1900.

Während meiner fünfjährigen Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen bezw. Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

In München: Dr. Dyck, Dr. v. Lommel, Dr. v. Miller, Dr. Joh. Ranke, Dr. Sohncke.

In Strassburg: Dr. Braun, Dr. Bücking, Dr. Fittig, Dr. Knapp, Dr. Graf zu Solms-Laubach.

In Berlin: Dr. Rosenheim, Dr. Tiemann.

In Würzburg: Dr. Beckenkamp, Dr. Hantzsch, Dr. Ley, Dr. Medicus, Dr. Röntgen, Dr. Tafel, Dr. Wien.

Allen meinen verehrten Lehrern spreche ich an dieser Stelle den herzlichsten Dank für den bei ihnen genossenen Unterricht aus.

KUNSTDRUCKEREI VON
PHILIPP VON ZABERN
IN MAINZ